

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**

**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Ana-Marija Dukarić

**UKLANJANJE SINTETSKIH BOJILA IZ VODENIH OTOPINA U KOLONI S  
NEPOKRETNIM SLOJEM ADSORBENSA**

**DIPLOMSKI RAD**

Osijek, srpanj 2019.

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Zavod za procesno inženjerstvo

Katedra za bioproceno inženjerstvo

Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Procesno inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Biotehnologija

**Nastavni predmet:** Procesi obradbe otpadnih voda

**Tema rada** je prihvaćena na VII. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2018./2019. održanoj 25. travnja 2019.

**Mentor:** *izv. prof. dr. sc. Natalija Velić*

**Komentor:** *dr. sc. Marija Stjepanović, znan. sur.*

**Uklanjanje sintetskih bojila iz vodenih otopina u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa**

*Ana-Marija Dukarić, 0113137762*

### Sažetak:

Adsorpcija kao učinkovita metoda za uklanjanje bojila iz otpadnih voda, kao i primjena lignoceluloznih materijala kao adsorbensa, predmet su brojnih istraživanja. U ovome radu istražena je mogućnost primjene pivskog tropa, otpadnog lignoceluloznog materijala iz proizvodnje piva, kao adsorbensa za uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz modelnih vodenih otopina u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa. Kontinuirani adsorpcijski eksperimenti provedeni su s ciljem ispitivanja učinkovitosti uklanjanja bojila u ovisnosti o promjeru kolone (13 i 18 mm), visini sloja adsorbensa (2 i 4 cm), veličini čestica adsorbensa te početnoj koncentraciji bojila (10, 50 i 100 mg/L). Dobiveni rezultati pokazali su kako se pivski trop može koristiti za učinkovito uklanjanje metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa, ali je za svako bojilo potrebno optimirati parametre provođenja procesa (promjer kolone, visina sloja adsorbensa, veličina čestica adsorbensa) kako bi se postigao visoki postotak uklanjanja bojila uz istovremenu mogućnost dužeg korištenja kolone (propuštanja većega volumena modelne otopine kroz kolonu prije zasićenja kolone).

**Ključne riječi:** adsorpcija, pivski trop, metilensko modrilo, kongo crvenilo

**Rad sadrži:** 39 stranica  
13 slika  
1 tablica  
0 priloga  
38 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

### Sastav Povjerenstva za obranu:

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | predsjednik   |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Natalija Velić</i>      | član-mentor   |
| 3. dr. sc. <i>Marija Stjepanović</i> , znan. sur | član-komentor |
| 4. prof. dr. sc. Lidija Jakobek Barron           | zamjena člana |

**Datum obrane:** 12. srpnja 2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

**University Josip Juraj Strossmayer in Osijek**

**Faculty of Food Technology Osijek**

**Department of process engineering**

**Subdepartment of bioprocess engineering**

Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Graduate program Process engineering**

**Scientific area:** Biotechnical sciences

**Scientific field:** Biotechnology

**Course title:** Wastewater Treatment Processes

**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology at its session no. VII held on April 25, 2019.

**Mentor:** *Natalija Velić, PhD, associate prof.*

**Technical assistance:** *Marija Stjepanović, PhD*

### **Adsorptive Removal of Synthetic Dyes from Aqueous Solutions in a Fixed-Bed Column**

*Ana-Marija Dukarić, 0113137762*

#### **Summary:**

Adsorption as an efficient method used dye removal, as well as utilization of lignocellulosic material for the role of adsorbent, are represented as a course of numerous studies. In this study the possibility of brewer's spent grain, the lignocellulosic waste material from beer industry, is explored as adsorbent for the synthetic dyes Methylene blue and Congo red's removal from simulant aqueous solutions in a fixed-bed column. Continuous adsorption experiments were carried out with the aim to test the efficiency of dye removal in dependency of column diameter (13 and 18 mm), bed height (2 and 4 cm), particle size of adsorbent and different inlet dye concentration (10, 50 and 100 mg/L). The obtained results showed how brewer's spent grain can be used for effective Methylene blue and Congo red removal from aqueous solutions in fixed-bed column, however for every dye there is a necessity to optimize parameters of process conduction (column diameter, bed height, particle size of adsorbent) in order to achieve dye removal's high percentage and to simultaneously enable longer column usage (the leakage of stimulant solution through column in larger volume before column saturation).

**Key words:** adsorption, brewers' spent grain, Methylene blue, Congo red

**Thesis contains:** 39 pages  
13 figures  
1 tables  
supplements  
38 references

**Original in:** Croatian

#### **Defense committee:**

- |   |               |
|---|---------------|
| 1. <i>Mirna Habuda-Stanić, PhD, associate prof.</i> | chair person  |
| 2. <i>Natalija Velić, PhD, associate prof.</i>      | supervisor    |
| 3. <i>Marija Stjepanović, PhD</i>                   | co-supervisor |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron, PhD, full prof.</i>    | stand-in      |

**Defense date:** July 12, 2019

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology  
Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

*Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Nataliji Velić i komentorici dr. sc. Mariji Stjepanović na ljubaznosti, strpljenju i pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala mojoj prijateljici Dori na bezuvjetnoj podršci sve ove godine. Kažu da je najbolji prijatelj onaj tko navija za tebe i zato ti hvala za svako ohrabrivanje, iskrenost i što si uvijek bila tu.*

*Hvala Filipe, za snagu i potporu. Hvala što si uvijek vjerovao u mene. Bez tebe je sve ovo nezamislivo!*

*Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, hvala za ljubav i podršku, i ove godine studiranja koje dugujem vama. Nijedan moj uspjeh bez vas ne bi bio moguć niti potpun. Posebna zahvala Loreni i Marku što su mi uvijek bili oslonac. Vi ste zaslužni za sve što danas jesam.*

*Ovaj rad je posvećen vama.*

# Sadržaj

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. UVOD .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2.1. BOJILA .....</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1.1. Metilensko modrilo.....   | 6         |
| 2.1.2. Kongo crvenilo .....  | 6         |
| <b>2.2. UTJECAJ BOJILA NA OKOLIŠ I POSTUPCI UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA ....</b>  | <b>8</b>  |
| 2.2.1. Adsorpcija .....  | 9         |
| 2.2.1.1. Adsorbensi.....   | 10        |
| 2.2.1.2. Adsorpcija u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa .....                       | 13        |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>  | <b>15</b> |
| <b>3.1. ZADATAK.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>3.2. MATERIJALI I METODE .....</b>  | <b>16</b> |
| 3.2.1. Kemikalije .....  | 16        |
| 3.2.2. Aparatura i pribor.....   | 17        |
| 3.2.3. Priprema modelnih otopina bojila .....  | 17        |
| 3.2.4. Priprema adsorbensa .....   | 17        |
| 3.2.5. Kontinuirani adsorpcijski eksperimenti.....                                       | 17        |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>   | <b>19</b> |
| <b>4.1. UTJECAJ PROMJERA KOLONE NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE.....</b>                      | <b>20</b> |
| <b>4.2. UTJECAJ VISINE NEPOKRETNOG SLOJA ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE .....</b> | <b>23</b> |
| <b>4.3. UTJECAJ VELIČINE ČESTICE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE.....</b>          | <b>26</b> |
| <b>4.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE BOJILA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE.....</b>         | <b>30</b> |
| <b>5. ZAKLJUČCI .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>6. LITERATURA .....</b>   | <b>35</b> |

## **1. UVOD**

Otpadne vode mnogih industrija poput tekstilne, kožarske, farmaceutske, prehrambene, industrije papira i plastike, sadrže bojila u različitim koncentracijama, što uzrokuje onečišćenje (obojenje) voda prirodnih prijemnika u koje se ispuštaju. Prisutnost bojila u vodenim ekosustavima ometa prodiranje svjetlosti u dubljim slojevima te negativno utječe na fotosintetsku aktivnost te floru i faunu. Zbog svega navedenog, važno je ukloniti bojilo iz otpadnih voda prije ispuštanja u prirodne prijemnike, što je primjenom konvencionalnih uređaja za obradu otpadnih voda često otežano i skupo (Han i sur., 2009.).

Zbog svojih fizikalno-kemijskih karakteristika bojila su vrlo stabilna te većinom nisu biorazgradljiva, što obojene otpadne vode čini teškima za obradu (posebno obojene otpadne vode tekstilne industrije) (Uddin i sur., 2009.). Uklanjanje bojila iz industrijskih otpadnih voda prije njihovog ispuštanja u recipient, osim zbog zaštite okoliša, od velike važnosti i za zdravlje samih ljudi (Jain i Sikarwar, 2014.).

Za uklanjanje bojila iz industrijskih efluenata moguće je primijeniti različite metode poput adsorpcije, precipitacije, flokulacije, koagulacije, oksidacije, flotacije, reverzne osmoze i biološke obrade (Robinson i sur., 2001). Adsorpcija je često korištena metoda uklanjanja biološki nerazgradljivih onečišćujućih tvari, pri čemu se kao adsorbens uobičajeno koristi aktivni ugljen. Ipak, zbog visoke cijene aktivnog ugljena, u novije vrijeme se on pokušava zamijeniti različitim nekonvencionalnim adsorbensima, poput otpadnih lignoceluloznih materijala podrijetlom iz poljoprivredne i prehrambene proizvodnje (Batzias i Sidiras, 2007.).

Adsorpcijska istraživanja u kojima se koriste nekonvencionalni adsorbensi, najčešće se provode kao šaržni pokusi. Ipak, šaržna provedba nije najprikladnija za primjenu u industrijskim uvjetima te se zbog toga istražuje i mogućnost uklanjanja onečišćujućih tvari u kolonama primjenom adsorbensa koji su pokazali dobre karakteristike u šaržnim pokusima.

## **2. TEORIJSKI DIO**



## 2.1 BOJILA

Korištenje bojila započinje prije više tisuća godina, a danas svoju primjenu nalaze u bojenju tekstila, kože, krzna, papira, polimernih materijala (plastike), živežnih namirnica, farmaceutskih preparata i dr.

Bojila definiramo kao organske tvari koje ulaze u materijal vežući se s njim fizikalnim (privlačnim) silama, tvoreći kemijsku vezu ili netopljive spojeve unutar materijala. U svojoj strukturi sadrže karakteristične nezasićene skupine poput nitro-, nitrozo-, azo-, i karbonilne skupine koje se nazivaju kromoforima, a ujedno su i nositelji obojenosti u bojilu (Web 1). Osim kromofora, većina bojila u svojoj strukturi sadrži i aoksokromne skupine (karboksilna i sulfonska kiselina, hidroksilne i amino skupine) koje mogu utjecati na intenzitet obojenosti nekog obojenog materijala (Web 2).

Osnovna podjela svih bojila je prema podrijetlu, na prirodna i sintetska, a gotovo sva koja se na današnjem tržištu mogu pronaći jesu sintetskog podrijetla (Gudelj, 2011.). Smatra se kako je komercijalno dostupno preko deset tisuća različitih vrsta sintetskih bojila, čija godišnja proizvodnja iznosi preko  $7 \cdot 10^5$  tona (Bharathi i Ramesh, 2013.).

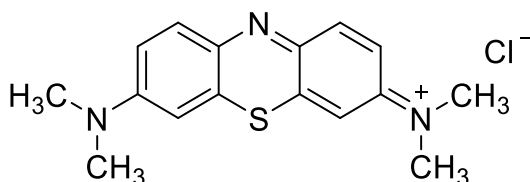
Osim prema podrijetlu, bojila možemo razvrstati i prema tonu, afinitetu, kemijskoj strukturi te načinu primjene (Tablica 1). Najprikladniji način podjele je prema kemijskoj strukturi prema kojoj se ujedno i određuju karakteristična obilježja za svaku određenu skupinu (Hunger, 2003.).

**Tablica 1.** Podjela bojila (Web 2)

| BOJILA   |  |   |
|--|--|---|
| Prirodna   |  |   |
| Biljnog podrijetla   | Životinjskog podrijetla  |   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Indigo</li><li>▪ Alizarin</li><li>▪ Boja modrog drveta</li></ul>   | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Purpur</li><li>▪ Košenila</li><li>▪ Lac-dye</li></ul>  |   |
| Sintetska  |  |   |
| Podjela prema supstratu koji se boja   | Podjela prema svojstvima   | Podjela prema kemijskoj konstrukciji  |
| <div>1. Bojila za tekstil<ul style="list-style-type: none"><li>a) za biljna vlakna</li><li>b) za životinjska vlakna</li><li>c) za sintetska vlakna</li><li>d) za miješana vlakna ili tkanine</li></ul></div> <div>2. Bojila za kožu</div> <div>3. Bojila za papir</div> <div>4. Bojila za plastične mase</div> <div>5. Bojila za živežne namirnice</div> <div>6. Bojila za premazana sredstva</div> <div>7. Bojila za druge specijalne svrhe<ul style="list-style-type: none"><li>a) za mikroskopiju</li><li>b) za fotografiju</li><li>c) za kozmetiku</li><li>d) za pirotehniku</li><li>e) za farmaceutske svrhe</li><li>f) za kemijske analize</li></ul></div> | <div>1. Bojila topljiva u vodi<ul style="list-style-type: none"><li>a) bazna bojila</li><li>b) kisela bojila</li><li>c) kiselo-močilska bojila</li><li>d) metal-kompleksna bojila</li><li>e) supstantivna (direktna) bojila</li><li>f) reaktivna bojila</li><li>g) leuko-esteri reduktivnih bojila (indigosoli)</li></ul></div> <div>2. Bojila topljiva u alkoholu</div> <div>3. Bojila netopljiva u vodi<ul style="list-style-type: none"><li>a) bojila koja se redukcijom mogu prevesti u leuko-spojeve topljive u vodi (reduktivna i sumporna bojila)</li><li>b) disperzijska bojila</li><li>c) bojila topljiva u mastima i uljima</li><li>d) pigmentna bojila</li><li>e) bojeni lakovi</li></ul></div> <div>4. Bojila koja se grade na tekstilnom materijalu<ul style="list-style-type: none"><li>a) naftol-AS-bojila</li><li>b) acetatna bojila za razvijanje oksidacijska bojila</li><li>c) bojila koja nastaju u diazotipiji</li><li>d) bojila za višeslojnu fotografiju u bojama</li></ul></div> | <div>1. Nitrozo bojila</div> <div>2. Nitro bojila</div> <div>3. Azo-bojila (mono-azo, di-azo, poli-azo bojila)</div> <div>4. Stilbenska bojila</div> <div>5. Difenil-metanska bojila</div> <div>6. Di- i triaril metanska bojila</div> <div>7. Ksantenska bojila</div> <div>8. Akridinska bojila</div> <div>9. Kinolinska bojila</div> <div>10. Metinska i polimetinska bojila</div> <div>11. Tiazolna bojila</div> <div>12. Azinska bojila</div> <div>13. Oksazinska bojila</div> <div>14. Tiazinska bojila</div> <div>15. Sumporna bojila</div> <div>16. Antrakinonska bojila</div> <div>17. Indigoidna bojila</div> <div>18. Amino-ketonska i hidroksi-ketonska bojila</div> <div>19. Leuko-esteri reduktivnih bojila</div> <div>20. Oksidacijska bojila</div> <div>21. Reaktivna bojila</div> <div>22. Ftalocijaninska bojila</div> <div>23. Metalkompleksna bojila</div> |

### 2.1.1. Metilensko modrilo

Metilensko modrilo, kemijske formule  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , ubraja se u skupinu sintetskih bazičnih bojila te dolazi u obliku tamno zelenih kristala ili kristalnom prahu s brončanim sjajem, čije otopine u vodi ili alkoholu poprimaju tamnoplavu boju (Web 3). Komercijalno je dostupan u obliku hidroklorida ili kao cink- klorid dvojna sol (Bernesth, 2008.).



**Slika 1.** Strukturna formula metilenskog modrila

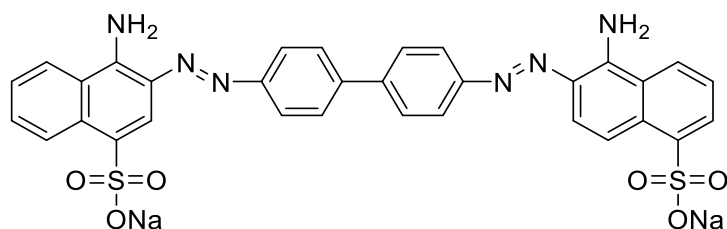
Metilensko modrilo je bojilo najčešće korišteno u tekstilnoj i tiskarskoj industriji, a njegovo uklanjanje iz otpadnih voda je neophodno zbog toksičnog djelovanja na žive organizme. Ukoliko se unosi oralno ili intravenozno u većim koncentracijama toksičan je za ljude, a uzrokuje crvenilo kože, vrtoglavicu, ubrzanje pulsa i zamućenje vida uslijed udisanja para bojila (Hossain i sur., 2018.).

Sinteza metilenskog modrila se provodi iz dimetilalanina, a svoju primjenu pronašao je i u ljudskoj te veterinarskoj medicini, kao bojilo u bakteriologiji, indikator u otkrivanju melanoma, antiseptik i dezinfekcijsko sredstvo. Najčešća medicinska primjena metilenskog modrila je u liječenju methemoglobinemije, encefalopatije uzrokovane toksičnim djelovanjem ifosafamida te trovanja cijanidom, nitritom i ugljikovim monoksidom (Web 4).

### 2.1.2. Kongo crvenilo

Najveća i najvažnija skupina umjetnih bojila jesu azo bojila, s 2000 strukturno različitih spojeva zbog čega imaju široku primjenu u industriji. Prema broju azo-veza u svojoj strukturi mogu se podijeliti na monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo boje. Azo bojila, kao i ostala sintetska

bojila, proizvode se na način da budu postojana u različitim uvjetima, što ih čini teško biorazgradljivima i sklonim nakupljanju u prirodi (Gudelj i sur., 2011.).



**Slika 2.** Strukturna formula kongo crvenila

Kongo crvenilo, kemijske formule  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ , je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonske kiseline, a pripada skupini diazo bojila sadržavajući dvije kromoforne azo skupine. Bojilo je komercijalno dostupno kao prah crveno-smeđe boje, dobro topljiv u vodi i etanolu, a poznato je kao prvo sintetsko azo bojilo s mogućnošću izravnog bojenja pamuka. Osim tekstilne industrije, kongo crvenilo se primjenjuje i u tiskarskoj, papirnoj te industriji plastike i gume, za bojenje različitih mikroskopskih preparata i u biološke svrhe. Mijenjanje boje iz plave pri pH= 3.0 u crvenu pri pH= 5.2 omogućuje korištenje bojila kongo crvenila kao pH indikatora. Poznato je kako izloženost ovom bojilu uzrokuje alergijske reakcije te se smatra toksičnim i vrstom ksenobiotika zbog posjedovanja aminobifenolne skupine i azo veza u svojoj strukturi (Yaneva i Georgieva, 2011.).

## 2.2 UTJECAJ BOJILA NA OKOLIŠ I POSTUPCI UKLANJANJA BOJILA IZ OTPADNIH VODA

U industrijama koje koriste značajne količine bojila u svojim proizvodnim procesima (tekstilna, papirna, kožarska, industrija plastike) nastaju velike količine obojenih otpadnih voda. Prisutnost bojila u otpadnim vodama može negativno utjecati na kemijski sastav i svojstva vode prirodnog prijemnika u koju se takva voda ispušta, ako prije toga nije provedena obrada obojene otpadne vode ili je obrada bila nedovoljno učinkovita. Vrlo male koncentracije bojila su dovoljne za velik intenzitet obojenja prijemnika te negativan utjecaj na prodiranje sunčeve svjetlosti. Smanjeno prodiranje svjetlosti kroz vodu remeti fotosintetske procese, što za posljedicu ima nedostatak kisika te se narušava prirodna ravnoteža vodenog ekosustava. Zbog svega navedenoga, kao i zbog činjenice da su sintetska bojila kemijski vrlo stabilna i otporna na biorazgradnju, obojene otpadne vode su toksične za vodene ekosustave. Stoga je neophodna obrada obojenih otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš (Mondal, Purkait i De, 2018.).

Bojila mogu negativno utjecati i na zdravlje ljudi – mnoga su toksična kada se unose oralno ili inhalacijom te također mogu uzrokovati iritacije kože i očiju (Mondal, Purkait i De, 2018.).

Razlikujemo tri skupine metoda za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda:

- fizikalne metode
- kemijske metode
- biološke metode (Crini, 2006.).

**Fizikalne metode** uključuju procese adsorpcije, ionske izmjene, filtracije, membranske filtracije i dr. Ipak, zbog svoje učinkovitosti, prilagodljivosti i ekonomičnosti, adsorpcija se najčešće primjenjuje u obradi obojenih otpadnih voda. Kako se adsorpcijom uspješno ukloni većina bojila iz vodenih otopina, ovaj proces često prethodi raznim završnim operacijama poput membranske separacije (Mondal, Purkait i De, 2018.).

Ključan korak za provođenje adsorpcije je odabir odgovarajućeg adsorbensa dovoljno velikog adsorpcijskog kapaciteta i pristupačne cijene (Mondal, Purkait i De, 2018.). Za razliku od

kemijskih metoda, koje zahtijevaju kemikalije i velike količine energije, adsorpcija predstavlja jednostavan proces kojeg je uglavnom lako voditi (Sharma, Upadhyay, Gode, 2009.)

**Kemijske metode** uglavnom uključuju koagulaciju i flokulaciju te oksidacijske procese. Oksidacijski procesi jesu najčešće korišteni kemijski postupci prilikom uklanjanja obojenja voda, a uključuje oksidaciju bojila u prisustvu kisika ili drugih oksidansa poput vodikova peroksida ili ozona (Mondal, Purkait i De, 2018.). Iako su vrlo učinkovite, problem kemijskih metoda predstavlja visoka cijena i zbrinjavanje velike količine nastalog mulja te mogućnost uzrokovanja sekundarnog onečišćenja korištenjem prekomjerne količine kemijskih reagensa (Crini, 2006.).

Brojna istraživanja se stoga usmjeravaju na **biološke metode** uklanjanja bojila iz otpadnih voda koje su se pokazale kao dobra alternativa kemijskim i fizikalnim metodama zbog brojnih prednosti: sama obrada može se provoditi na mjestu kontaminacije, prihvatljive se za okoliš i relativno su niski troškovi provedbe. Biološke metode uključuju korištenje mikroorganizama za obradu obojenih otpadnih voda, pri čemu su u te svrhe istražene različite vrste aerobnih i anaerobnih bakterija te velik broj različitih vrsta gljiva. Uz različite biološke postupke, bioakumulacija i biosorpcija su se pokazali kao najistaknutiji procesi u zamjeni konvencionalnih metoda u obradi obojenih otpadnih voda (Vijayaraghavan i Yun, 2008.).

### 2.2.1. Adsorpcija

Pojam adsorpcija označava proces koji se odvija na granici faza krutina/plin ili tekućina/krutina, gdje dolazi do povećanja koncentracije neke tvari na površini krute tvari. Kruta tvar- adsorbens posjeduje sposobnost vezanja molekula plina ili otopljenih tvari iz otopina- adsorbata na svojoj graničnoj površini, tj. čvrsta tvar adsorbira molekule pri čemu dolazi do povećanja koncentracije (Gupta i Suhas, 2009.).

Razlikuju se dva tipa adsorpcije. Ukoliko je povezanost između adsorbensa i adsorbiranih molekula fizikalne prirode, odnosno ukoliko između njih djeluju Van der Waalsove sile riječ je o fizikalnoj adsorpciji. Ove sile su slabe te uzrokuju reverzibilnost samog procesa. S druge strane, ukoliko dođe do kemijske reakcije između adsorbensa i adsorbata, adsorpcijski proces naziva se

kemisorpcija (kemijska adsorpcija) gdje su veze jače, teško je odvojiti adsorbirane tvari i sam proces je ireverzibilan (Gupta i sur., 2009.).

Na sam proces utječe velik broj fizikalno-kemijskih čimbenika poput:

- međudjelovanje bojilo/adsorbens,
- površina adsorbensa,
- veličina čestica adsorbensa,
- temperatura,
- vrijeme kontakta,
- pH (Robinson i sur., 2001.).

Prema načinu provođenja razlikujemo šaržni postupak adsorpcije te adsorpciju u koloni sa slojem adsorbensa. Šaržna adsorpcija provodi se na način da se određena količina adsorbensa u zatvorenom sustavu dovodi u dodir sa određenim volumenom otopljenog adsorbata. S druge strane, adsorpcija u koloni sa slojem adsorbensa je dinamičan kontinuirani postupak u otvorenom sustavu, koji uključuje postupak propuštanja otopine adsorbata kroz kolonu napunjenu adsorbensom (Kopsidas, 2016.).

#### **2.2.1.1. Adsorbensi**

Većina adsorbensa koji se primjenjuju u industriji posjeduju kompleksnu poroznu strukturu, pri čemu su pore različitih oblika i veličina. Porozna struktura je glavno svojstvo koje bi dobar adsorbens trebao imati, a sama poroznost uzrokuje i povećanje specifične površine s više adsorpcijskih mjesta. Osim toga, vrijeme potrebno za stvaranje adsorpcijske ravnoteže je kraće. Upravo poroznost te oblik i veličina pora komercijalno dostupnih adsorbensa određuje njihovu primjenu u različitim industrijskim procesima (Dabrowski, 2001.). Osim što je adsorpcija vrlo učinkovita za uklanjanje bojila, to je i ekonomski prihvatljiv proces.

Aluminijev oksid (glinica) i boksit, silicijev dioksid (silika-gel), zeoliti, ionske izmjenjivačke smole te aktivni ugljen jesu najčešće korišteni konvencionalni adsorbensi primjenjivani u obradi otpadnih voda (Velić, 2017.).

Najstariji te najviše upotrebljavani komercijalni adsorbens je aktivni ugljen pripremljen iz ugljena, ljuske kokosa, lignita ili drveta korištenjem određenih metoda. Aktivni ugljen je iznimno porozan s velikom specifičnom površinom u rasponu od 500 do 2000 m<sup>2</sup>/g. Aktivni ugljen, kao najčešće korišteni adsorbens, može adsorbirati mnoštvo različitih onečišćujućih tvari poput metala, fenola, bojila i drugih organskih tvari te se stoga upotrebljava u obradi otpadnih voda metodom adsorpcije (Gupta i sur., 2009.). Iako je aktivni ugljen poželjan adsorbens zbog svoje velike površine, mikro-porozne strukture i odlične adsorpcijske sposobnosti, komercijalno dostupan aktivni ugljen je skup, kao i njegova regeneracija. Kako bi se smanjili troškovi obrade, sve više se primjenjuju jeftini alternativni adsorbensi, poput različitih lignoceluloznih materijala (Anjaneyulu i sur., 2005.) koji su prikladni i učinkoviti te lako dostupni (Bharathi, Ramesh, 2013.). Adsorbens se može smatrati jeftinim ukoliko ne zahtijeva ili zahtijeva malu obradu, ima ga puno u prirodi ili ukoliko je nusproizvod ili otpadni materijal iz neke industrije (Crini, 2006.).

### ***Lignocelulozni otpadni materijali kao nekonvencionalni adsorbensi***

Celuloza, lignin i hemiceluloza su polimeri koji tvore složenu strukturu lignoceluloznog materijala, primarnog izvora obnovljive organske tvari na Zemlji. Sama struktura štiti biljku od mikrobiološke razgradnje, a udio svake od pojedinih sastavnica ovisit će o vrsti materijala. U lignoceluloznom materijalu nalazimo i manje udjele vode, cikličkih ugljikovodika, pepela te različitih anorganskih i organskih tvari.

Adsorpcijsku aktivnost omogućuju funkcionalne skupine (npr. -OH, -COOH) koje su prisutne u samom materijalu. Broj ovih skupina ovisit će o vrsti materijala, a može se povećati, odnosno površina lignoceluloznog materijala se može modificirati (fizikalnim ili kemijskim postupcima) i time osigurati više dostupnih funkcionalnih skupina za interakciju s adsorbatom. Modifikacije se mogu provoditi s anorganskim i organskim kiselinama, lužinama i otopinama soli, oksidacijskim sredstvima, a mijenjaju svojstva početnog materijala poput elastičnosti, sposobnosti upijanja vode, otpornosti prema mikroorganizmima, adsorpcijskih karakteristika i mnogih drugih (Velić, 2017.).

Uklanjanje bojila iz obojenih voda se uspješno provodi i s nemodificiranim lignoceluloznim materijalom, dok neki od nedostataka mogu biti manji adsorpcijski kapacitet u odnosu na



konvencionalne adsorbense te sekundarno onečišćenje otpadne vode, odnosno povećanje vrijednosti KPK (kemijske potrošnje kisika), biokemijske potrošnje kisika (BPK) ili ukupnog organskog ugljika (TOC) otpadne vode, kao rezultat otpuštanja organskih spojeva iz lignoceluloznog adsorbensa (Velić, 2017.).

**Pivski trop** je lignocelulozni otpadni materijal iz industrije piva, a na kemijski sastav utjecat će sorta ječma koja se upotrebljavala u proizvodnji slada, samo vrijeme žetve i postupci primijenjeni tijekom proizvodnje piva (Panjičko i sur., 2017.). 85% od ukupnih nusproizvoda industrije piva čini pivski trop, kojeg se godišnje proizvodi oko 3.4 miliona tona. Unatoč tome, većinom se smatra otpadnim materijalom, zbog brzog mikrobiološkog kvarenja (Ikram i sur., 2017.).

Suha tvar pivskog tropa je dobar izvor vlakana, lignina, celuloze i hemiceluloze (70%), a sadrži i približno oko 20% proteina te isto tako i značajnu količinu vitamina uključujući folnu kiselinu, riboflavin, niacin, tiamin i dr. (Ikram i sur., 2017.).

Kako se pivski trop smatra nestabilnim materijalom, koji se brzo kvari zbog velike vlažnosti i sadržaja šećera, suši se kako bi se omogućilo dulje skladištenje i bolje čuvanje (Ikram i sur., 2017.). Ipak, zahvaljujući svom kemijskom sastavu, pivski trop je vrijedan materijal koji se prvotno upotrebljavao u ishrani životinja zbog visokog udjela proteina i vlakana, a iz istog razloga počeo se primjenjivati kao dodatak u proizvodnji ljudskih namirnica (pahuljice, kruh, biskviti). Koristi se i u biotehnologiji kao sirovina za proizvodnju energije, ugljena, papira, bioplina, bioetanola i sličnih proizvoda.

Pivski trop se može primjenjivati i kao alternativa skupim adsorbensima u tretiranju obojenih otpadnih voda i može se smatrati nekonvencionalnim jeftinim adsorbensom (Mussato i sur., 2006.).

### 2.2.1.2. Adsorpcija u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa

Određivanje učinkovitosti uklanjanja nekog adsorbata obično se utvrđuje šaržnim postupkom adsorpcije kao i određivanje maksimalnog kapaciteta adsorpcije, dok je s industrijske strane poželjnije provoditi kontinuiranu adsorpciju u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa. U ovakvoj provedbi adsorpcije ne dolazi do postizanja ravnotežnog stanja (Ahmad i Hameed, 2010.). Šaržni postupak se odabire zbog jednostavnosti izvedbe i lakše evaluacije parametara koji utječu na proces adsorpcije. S druge strane, praktična vrijednost adsorbensa za uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda se najčešće realizira primjenom kolona (Gupta i sur., 2016.).

Krivulje proboja opisuju proces adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa, a njezin izgled i vrijeme potrebno kako bi došlo do proboja važne su karakteristike za razumijevanje i utvrđivanje provedbe samog procesa (Han i sur., 2009.). Kako bi se utvrdila učinkovitost primjene kolona, izrađuju se krivulje proboja koje predstavljaju koncentraciju neke tvari u efluentu kao funkciju propuštenog volumena, vremena adsorpcije ili volumena nepokretnog sloja u koloni (eng. *bed volume* - BV). Iz krivulje proboja vidljive su razne značajke, dok su najvažnije kapacitet proboja, kapacitet zasićenja i iskorištenost kolone te krivulja najčešće ima karakterističan S- oblik s određenim stupnjem strmosti (Gupta i sur, 2016.).

U početnoj fazi adsorpcije na ulaznom dijelu kolone formira se zona prijenosa mase, a priroda adsorbata, karakteristike, masa i veličina čestica adsorbensa, početna koncentracija adsorbata, pH otopine i njezin protok su neki od mnogih čimbenika koji utječu na njezinu dužinu i time određuju trajnost kolone. Nakon formiranja zone i nakon određenog vremena rada kolone, djelotvornost gornjih slojeva adsorbensa se smanjuje kako se oni praktički zasićuju s onečišćujućom tvari. Zona se pomiče prema dolje, kroz područje svježeg adsorbensa, što za posljedicu ima povećanje koncentracije adsorbata u efluentu, tj. smanjenu učinkovitost adsorpcije. Krivulja proboja prikazuje se kao koncentracija efluenta ili koncentracija efluenta/početna koncentracija otopine u odnosu na vrijeme ili volumen propuštene otopine ( $y/y_0$ ), a kada koncentracija efluenta postane jednaka približno 90% koncentraciji početne otopine smatra se da je adsorbens iskorišten i da je došlo do proboja (Al-Degs i sur., 2009.).

Proces adsorpcije u koloni osigurava kontinuirano postojanje koncentracijskog gradijenta i konstantan kontakt adsorbensa sa svježom otopinom, što se sustavno smanjuje u slučaju šaržne adsorpcije iz čega se zaključuje da je ovakav postupak manje učinkovit (Gupta i sur., 2016.).

Svrha adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa je da, u kemijskim ili sličnim procesima, poboljša kontakt između dviju faza, a ona se može primijeniti u kemijskim reaktorima, destilacijskim procesima ili skruberima (Kopsidas, 2016.).

Opisivanje procesa adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa se provodi matematičkim modelima, koji služe i za *scale-up* (prenošenje u veće mjerilo) te optimiranje procesa za industrijsko mjerilo (Kopsidas, 2016). Također, ovi modeli pružaju uvid u mehanizme adsorpcijskog procesa i veliki broj njih je razvijen kako bi se utvrdila učinkovitost i primjenjivost kolone za operacije većih mjerila. Najčešće korišteni modeli su Thomasov, Adam-Bohartov, Clarkov, Yoon-Nelsonov i Wolborska model (Patel, 2019.).

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. ZADATAK

Zadatak ovog rada bio je istražiti mogućnost korištenja pivskog tropa, otpadnog lignoceluloznog materijala iz proizvodnje piva, kao adsorbensa za uklanjanje sintetskih bojila metilenskog modrila i kongo crvenila iz modelnih vodenih otopina u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa.

Učinkovitost adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa istraživana je u ovisnosti o slijedećim čimbenicima:

- promjeru kolone u kojoj se provodi adsorpcija
- početnoj masenoj koncentraciji bojila
- masi adsorbensa
- veličini čestica adsorbensa

### 3.2. MATERIJALI I METODE

#### 3.2.1. Kemikalije

*Bojila (adsorbat)*

Za izradu ovoga rada korištena su sintetska bojila:

- metilensko modriilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska);  $C_{16}H_{18}ClN_3S \times nH_2O$ ,  $Mr= 319,86$
- kongo crvenilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska);  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ ,  $Mr= 696,68$

*Adsorbens*

Kao adsorbens korišten je pivski trop dobiven iz Osječke pivovare d.o.o.

### 3.2.2. Aparatura i pribor

- analitička vaga (AW 220M, Shimadzu),
- spektrofotometar (Specord 200, Analytic Jena, Njemačka),
- peristaltička pumpa (Masterflex L/S, Cole-Parmer Instrument Company, SAD)
- laboratorijski mlin, MF10 Basic, IKA Labortechnik, Njemačka
- analitički vibrirajući uređaj za prosijavanje AS200, Retsch GmbH, Njemačka

### 3.2.3. Priprema modelnih otopina bojila

Matična (stock) otopina bojila pripremljena je otapanjem 0,1 g bojila u litri destilirane vode kako bi se postigla koncentracija bojila od 100 mg/L. Tijekom istraživanja iz matične otopine pripremljene su modelne otopine bojila od 10 mg/L i 50 mg/L.

### 3.2.4. Priprema adsorbensa

Kao adsorbens korišten je pivski trop dobiven iz Osječke pivovare d.o.o. Odmah po uzimanju uzoraka pivskog tropa iz pivovare, pivski trop je ispran vrućom destiliranom vodom do neutralnog pH, raširen po pladnjevima i osušen u sušioniku na 60°C kroz 48 h, da bi se spriječilo mikrobiološko kvarenje. Osušeni pivski trop (oko 8% udjela vode) usitnjen je korištenjem laboratorijskog mlina sa sitom promjera 1 mm. Ovako pripremljeni pivski trop čuvan je na suhom, i hladnom mjestu. Osušeni pivski trop propušten je kroz set sita veličine 500, 400, 300, 200, 100 i 53  $\mu\text{m}$  pomoću vibrirajućeg uređaja za prosijavanje, kako bi se dobile frakcije odgovarajuće veličine čestica adsorbensa s kojima su dalje provedeni eksperimenti.

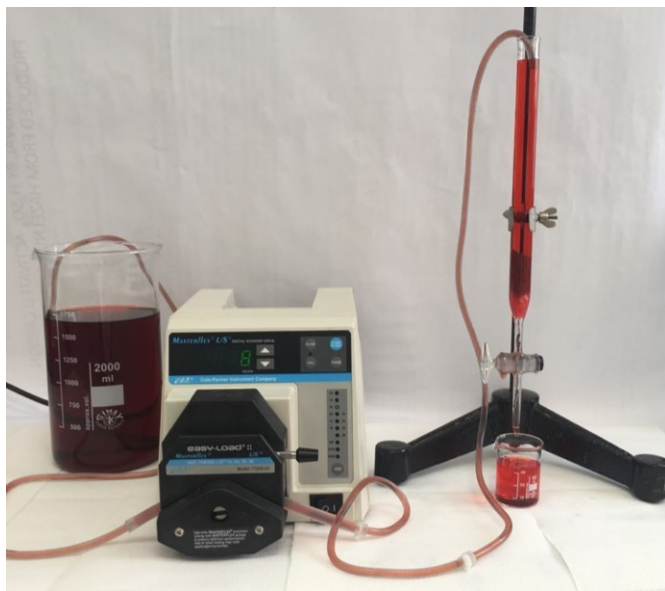
### 3.2.5. Kontinuirani adsorpcijski eksperimenti

Istraživanja su provedena u staklenoj koloni promjera 13 mm i 18 mm.

Staklena kolona napunjena je s 1 g, odnosno 2 g nepokretnog sloja adsorbensa - nemodificiranim pivskim tropom različitih veličina čestica: nesamljevenim pivskim tropom, samljevenim neklasiranim pivskim tropom, klasom čestica većom od 100  $\mu\text{m}$  (100-600), klasom čestica 500-600  $\mu\text{m}$  te klasom čestica 100-400  $\mu\text{m}$ . Kako su istraživanja učinkovitosti adsorpcije korištenjem adsorbensa različitih veličina čestica pokazale da je pivski trop čestica većih od 100  $\mu\text{m}$  bio najučinkovitiji, daljnja istraživanja utjecaja početne koncentracije bojila (10 mg/L te 100 mg/L) provedena su korištenjem ove klase čestica adsorbensa.

Vodne otopine bojila (metilensko plavilo i kongo crvenilo) masene koncentracije 50 mg/L, propuštane su kroz staklenu kolonu kontinuiranim protokom od 8 mL/min uz pomoć peristaltičke pumpe u nizvodnom smjeru (Slika 3). Tijekom provođenja adsorpcije skupljane su frakcije od 50 mL, u kojima su mjerene koncentracije bojila pomoću spektrofotometra pri odgovarajućim valnim duljinama za pojedino bojilo: 668 nm za metilensko modriло i 498 nm za kongo crvenilo. Spektrofotometrijske analize su provedene u dvije paralele te su prikazane srednje vrijednosti mjerenja.

Rezultati su prikazani grafički kao funkcija  $y/y_0$  u ovisnosti o volumenu propuštenog uzorka kroz kolonu.



**Slika 3.** Prikaz adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa za uklanjanje bojila

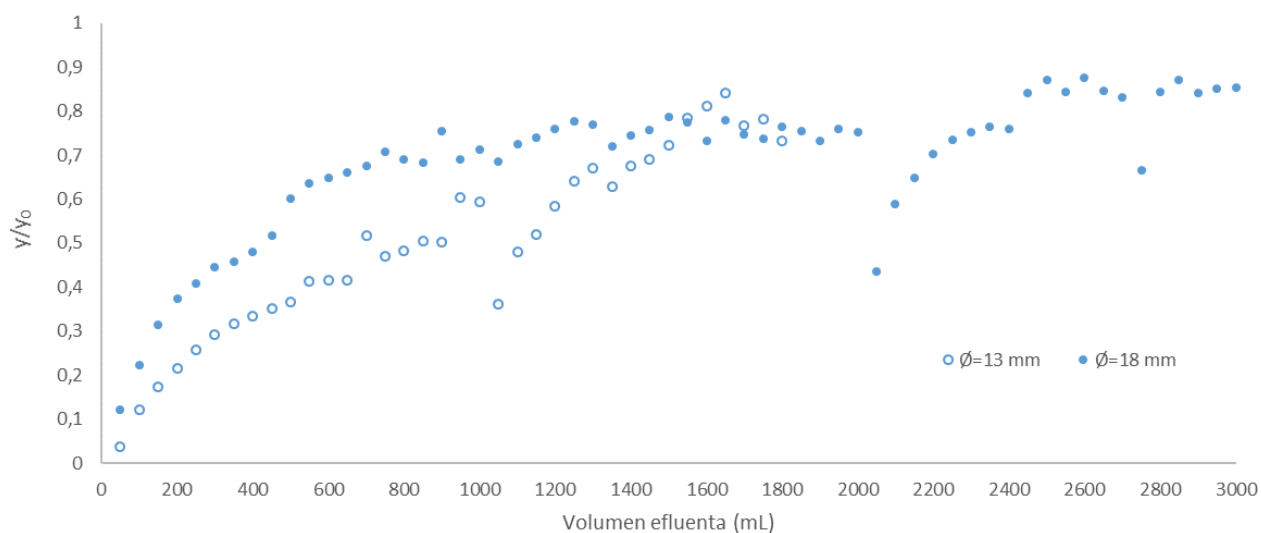
## **4. REZULTATI I RASPRAVA**



#### 4.1. UTJECAJ PROMJERA KOLONE NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE

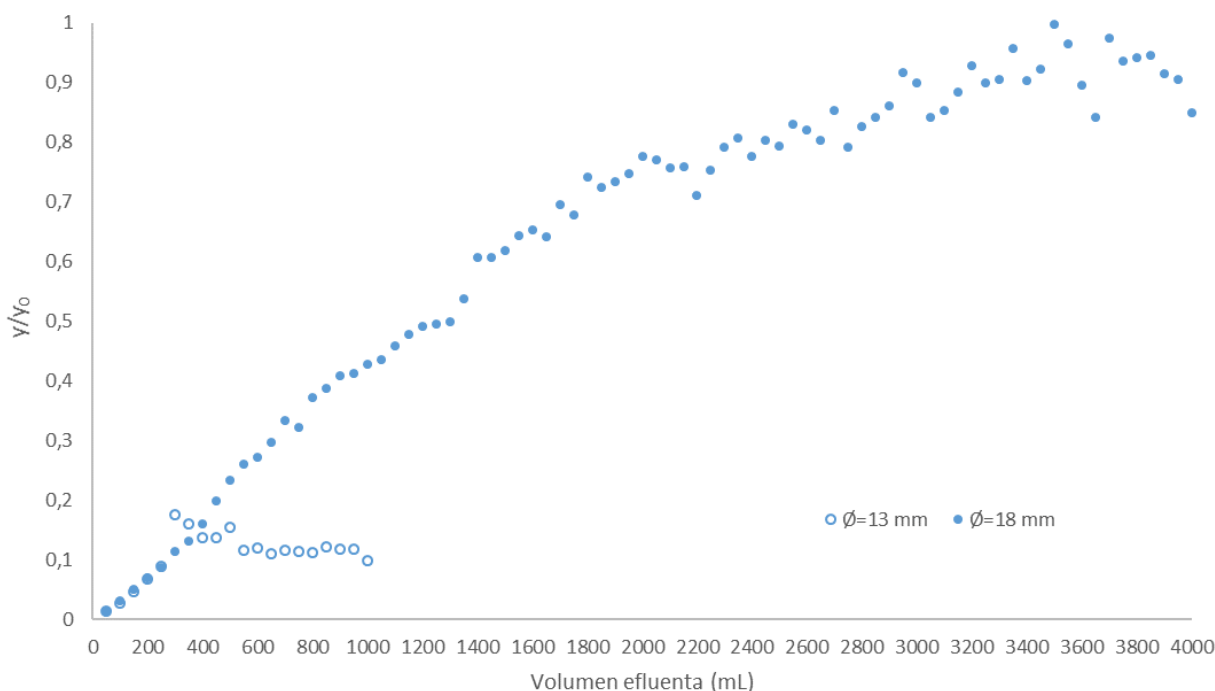
Priroda adsorbata i adsorbensa, pH, koncentracija otopine, veličina čestica adsorbensa su samo neki od mnogih parametara koji mogu utjecati na krivulju proboja, a jedan od njih je i geometrija kolone (Gupta i sur., 2016.). U eksperimentu je istražen utjecaj promjera kolone na učinkovitost adsorpcije. Korištene su staklene kolone promjera 13 i 18 mm, mase adsorbensa iznosile su 1 i 2 g, uz konstantne parametre: veličina čestica adsorbensa 500-600  $\mu\text{m}$ ,  $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$  i kontinuirani protok  $Q = 8 \text{ mL/min}$ .

Krivulja proboja bojila metilenskog modrila prikazana je kao funkcija  $y/y_0$  u ovisnosti o volumenu efluenta, a rezultati su prikazani na slici 4. za 1 g pivskog tropa veličine čestica te na slici 5. za 2 g pivskog tropa.



**Slika 4.** Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa mase 1 g (veličina čestica adsorbensa 500-600  $\mu\text{m}$   $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )

Iako je korištenjem kolone manjeg promjera i mase adsorbensa od 1 g postignuta veća učinkovitost uklanjanja bojila ( $y/y_0 = 0,04$ , 96% uklonjenog metilenskog modrila) u odnosu na kolonu većeg promjera, već nakon 800 mL propuštenog efluenta došlo je do začepljenja kolone. Navedeno se vjerojatno događa zbog bržeg bubrenja adsorbensa u koloni manjeg promjera. U slučaju kada je korištena kolona promjera 18 mm i masa adsorbensa od 1 g do zasićenja kolone došlo je nakon propuštanja 2600 mL efluenta, pri čemu je  $y/y_0 = 0,88$ . Sličan trend vidljiv je i u istraživanjima koje su proveli Allahdin i suradnici (2013.), gdje je kao adsorbens korištena usitnjena cigla čiji je sastav temeljen na željezovom oksihidroksidu (getit). Rezultati su pokazali kako je prilikom korištenja kolone promjera 14 mm bila bolja učinkovitost adsorpcije Fe(II) u odnosu na kolonu manjeg promjera (12 mm) što autori objašnjavaju prekratkim vremenom prolaska otopine kroz kolonu manjeg promjera.



**Slika 5.** Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa mase 2 g (veličina čestica adsorbensa 500-600  $\mu\text{m}$ ,  $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )

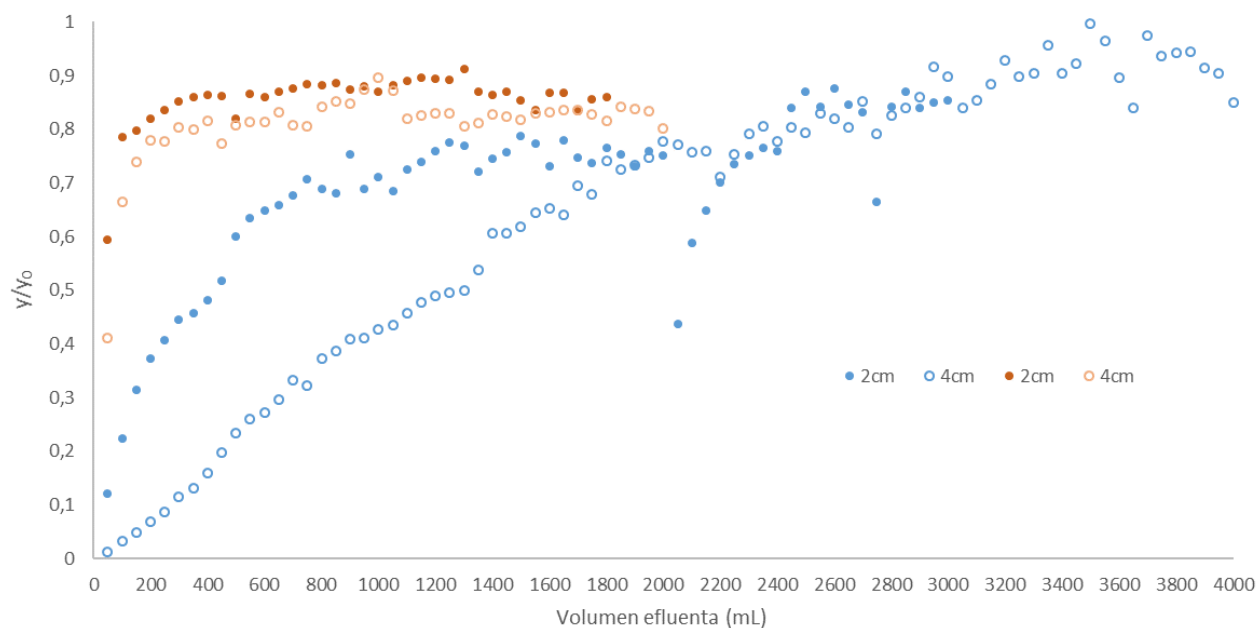
Rezultati prikazani na slici 5., prikazuju krivulje adsorpcije metilenskog modrila u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa s 2 g pivskog tropa. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima istraživanja kada je masa adsorbensa iznosila 1 g, odnosno kada je korištena kolona manjeg promjera (13 mm) došlo je do brzog začepjenja kolone, pri čemu je točka proboja iznosila  $y/y_0 = 0,97$ .

## 4.2. UTJECAJ VISINE NEPOKRETNOG SLOJA ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE

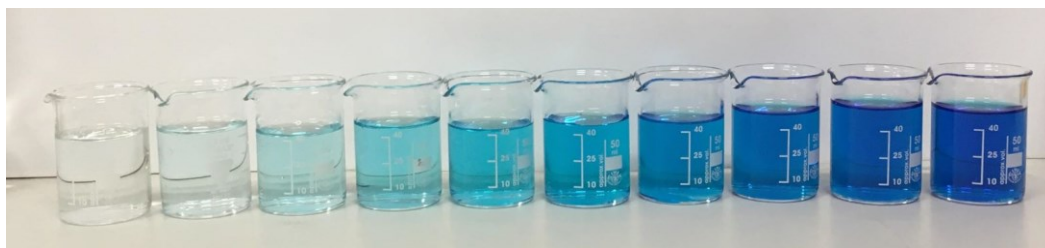
Kako proces adsorpcije u koloni započinje, gornji slojevi nepokretnog sloja adsorbensa se prvi zasićuju bojilom, jer dolaze u kontakt s najvećom koncentracijom bojila u vodenoj otopini. Određena količina bojila koja se ne uspije adsorbirati u prvih nekoliko gornjih slojeva adsorbensa, uklanja se prolaskom kroz donje slojeve adsorbensa, što za posljedicu ima gotovo potpuno uklanjanje bojila iz otopine nakon prolaska kroz kolonu (Gupta i sur., 2016.). Odnos između visine sloja adsorbensa i učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila i kongo crvenila je ispitan pri sljedećim uvjetima provođenja procesa: veličina čestica adsorbensa 500-600  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing_{\text{kolone}} = 18 \text{ mm}$ , masa adsorbensa 1 g koja odgovara visina sloja adsorbensa od 2 cm te masa adsorbensa 2 g, koja odgovara visina sloja adsorbensa od 4 cm,  $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{\text{frakcije}} = 50 \text{ mL}$  i kontinuirani protok  $Q = 8 \text{ mL/min}$ . Dobiveni rezultati su prikazani na slici 6.

Uklanjanje bojila iz vodene otopine u velikoj je mjeri ovisno o visini sloja adsorbensa, odnosno o njegovoj masi, što je vidljivo iz slike 6. Povećanjem visine sloja adsorbensa, bojila su uspjela doći u dodir s više slojeva adsorbensa, tj. povećala se dostupna površina adsorbensa što je za posljedicu imalo veći postotak uklanjanja metilenskog modrila i kongo crvenila. Osim većeg postotka uklonjenog bojila, povećanjem visine sloja adsorbensa kroz kolonu je uspješno propušten veći volumen modelne otopine.

Slika 7 prikazuje prvih 500 mL vodene otopine metilenskog modrila propuštenih kroz kolonu s visinom sloja adsorbensa od 2 cm, pri čemu je postotak uklanjanja bojila nakon propuštenih 500 mL iznosio je 39,9%. Za isti volumen propuštene modelne otopine kroz kolonu s visinom sloja adsorbensa od 4 cm postotak uklanjanja bojila iznosio je 76,7%. Iz slike 7. također je vidljivo da je efluent u prvim frakcijama u potpunosti bistar što ukazuje na iznimno visok postotak uklanjanja bojila.



**Slika 6.** Uklanjanje metilenskog modrila (označeno plavim) i kongo crvenila (označeno crvenim) iz vodenih otopina adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa pri različitim visinama sloja adsorbensa ( $\varnothing_{\text{kolone}} = 18 \text{ mm}$ , veličina čestica adsorbensa  $500\text{-}600 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )



**Slika 7.** Prikupljeni efluenti nakon adsorpcije metilenskog modrila u koloni sa slojem adsorbensa visine 2 cm

Za uklanjanje metilenskog modrila u koloni s visinom sloja adsorbensa od 2 cm postotak uklonjenog bojila iznosio je 88%, odnosno  $y/y_0$  je iznosio 0,12. Kada je visina sloja adsorbensa u koloni iznosila 4 cm, postotak uklanjanja metilenskog modrila iznosio je 98,7% ( $y/y_0 = 0,013$ ). Nadalje, propuštanjem vodene otopine kongo crvenila kroz kolonu s visinom sloja adsorbensa

od 2 cm, postotak uklonjenog kongo crvenila iznosi 40% ( $y/y_0 = 0,6$ ), dok je prolaskom kroz kolonu s visinom sloja adsorbensa od 4 cm uspješno uklonjeno 59% bojila ( $y/y_0 = 0,41$ ). Kako bi se povećala učinkovitost samog procesa, za daljnja istraživanja odabrana je veća visina sloja adsorbensa (4 cm), odnosno veća masa adsorbensa (2 g).

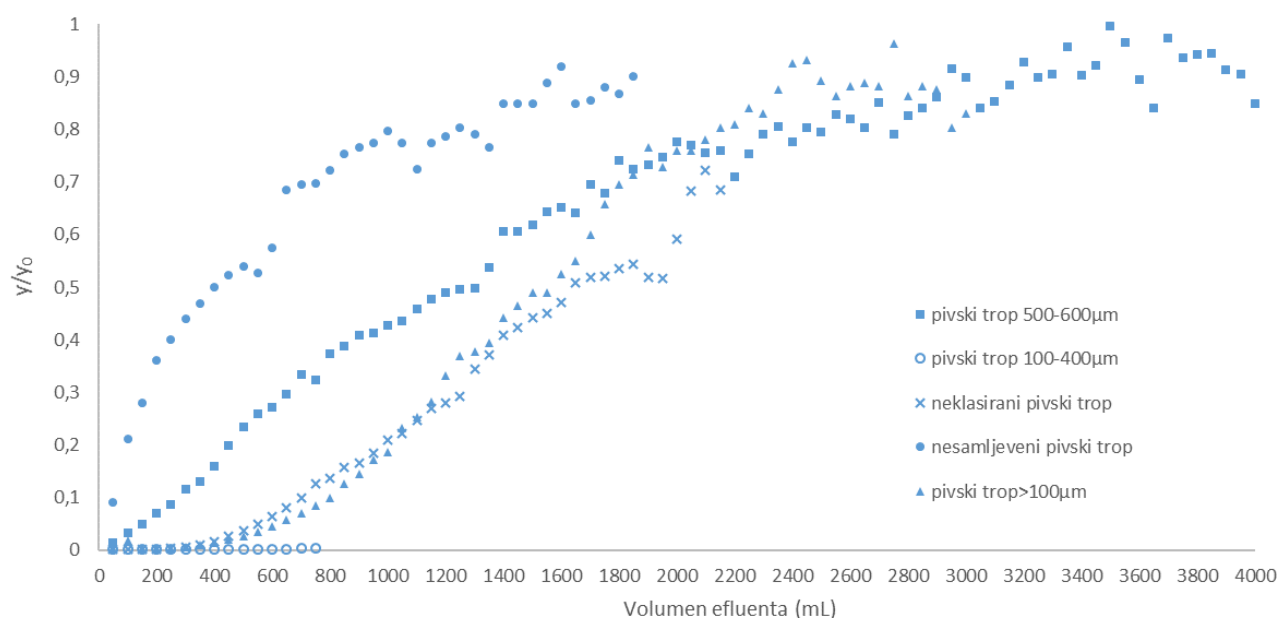
Uddin i sur. (2009.) su proveli istraživanje u kojem je kao adsorbens korišten prah lišća nangke. Povećanjem visine sloja adsorbensa s 5 na 10 cm, odnosno mase adsorbensa s 10 na 20 g, povećan je i postotak uklanjanja metilenskog modrila s 80,24 na 100%.

Veći postotak uklanjanja bojila pri većim visinama sloja adsorbensa može se objasniti većom površinom adsorbensa dostupnom za adsorpciju, odnosno većim brojem dostupnih adsorpcijskih mjesta (Han i sur., 2009). Sličan trend uklanjanja bojila vidljiv je i istraživanju koje su proveli Ahmad i Hameed (2010.) koji su koristili granulirani aktivni ugljen pripremljen iz otpada bambusa za uklanjanje bojila reaktivne crne 5, pri čemu su visine sloja adsorbensa iznosile 40, 60 i 80 mm (mase adsorbensa 2,09, 3,12 i 4,14 g). Povećanjem visine sloja adsorbensa povećava se i kapacitet adsorpcije u koloni, koji je porastao s 23,43 mg/g za visinu sloja adsorbensa 40 mm na 39,02 mg/g za visinu sloja 80 mm.

### 4.3. UTJECAJ VELIČINE ČESTICE ADSORBENSA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE

Na adsorpcijski proces utječe mnogo različitih parametara, a jedan od njih je i veličina čestica adsorbensa (Oguz, 2014.). Iz navedenog razloga ispitan je učinak uklanjanja bojila za pivski trop različite veličina čestica. Uz konstantne parametre:  $\varnothing_{kolone} = 18 \text{ mm}$ ,  $m_{biosorbensa} = 2 \text{ g}$ ,  $y_{bojila} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $V_{frakcije} = 50 \text{ mL}$  i kontinuirani protok  $Q = 8 \text{ mL/min}$ , korišten je adsorbens različite veličine čestica i to nesamljeveni pivski trop, samljeveni neklasirani pivski trop, klasa čestica veća od  $100 \mu\text{m}$  ( $100\text{-}600 \mu\text{m}$ ), klasom čestica  $100\text{-}400 \mu\text{m}$  i klasa čestica  $500\text{-}600 \mu\text{m}$ .

Učinkovitost adsorpcije prikazana je krivuljama proboja kao funkcija  $y/y_0$  o volumenu prikupljenih frakcija. Rezultati dobiveni uklanjanjem metilenskog modrila prikazani su na slici 8., dok su rezultati dobiveni uklanjanjem kongo crvenila prikazani na slici 9.

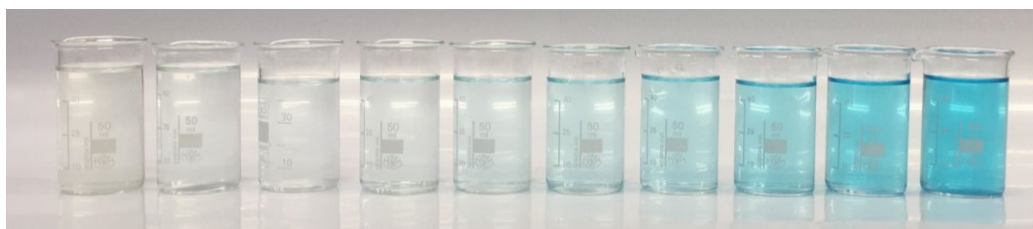


**Slika 8.** Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa različite veličine čestica ( $\varnothing_{kolone} = 18 \text{ mm}$ ,  $m_{adsorbensa} = 2 \text{ g}$ ,  $y_{bojila} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )

Povećanjem dostupne površine adsorbensa, koja se proporcionalno povećava smanjenjem veličine čestica samog adsorbensa, povećava se i adsorpcijski kapacitet (Oguz, 2014.), što je i

vidljivo iz dobivenih rezultata (Slika 8). Najučinkovitije uklanjanje metilenskog modrila ostvareno je korištenjem pivskog tropa veličine čestica 100 do 400  $\mu\text{m}$  kada je uklonjeno 99,84% bojila ( $y/y_0 = 0,0015$ ) nakon prve propuštene frakcije (50 mL). Kroz kolonu je propušteno samo 750 mL otopine bojila, jer je došlo do brzog začepljenja kolone, vjerojatno kao posljedica bubrenja adsorbensa koji više nije uspijevao adsorbirati bojilo. U zadnjoj prikupljenoj frakciji efluenta postotak uklanjanja bojila iznosio je 99,7%. Podjednake vrijednosti uklanjanja bojila primijećene su i kada su kao adsorbensi korišteni pivski trop veličine čestica 500 do 600  $\mu\text{m}$  (postotak uklonjenog bojila = 98,7%), neklasirani pivski trop (postotak uklonjenog bojila = 99,9%), nesamljeveni pivski trop (postotak uklonjenog bojila = 90,95%) te pivski trop čestica većih od 100  $\mu\text{m}$  (postotak uklonjenog bojila = 99,75%). Stoga je za daljnje eksperimente odabran pivski trop veličine čestica većih od 100  $\mu\text{m}$ , korištenjem kojeg je uspješno uklonjeno 99,75% ( $y/y_0 = 0,0025$ ) metilenskog modrila nakon prve propuštene frakcije, pri čemu nije došlo do brzog začepljenja kolone.

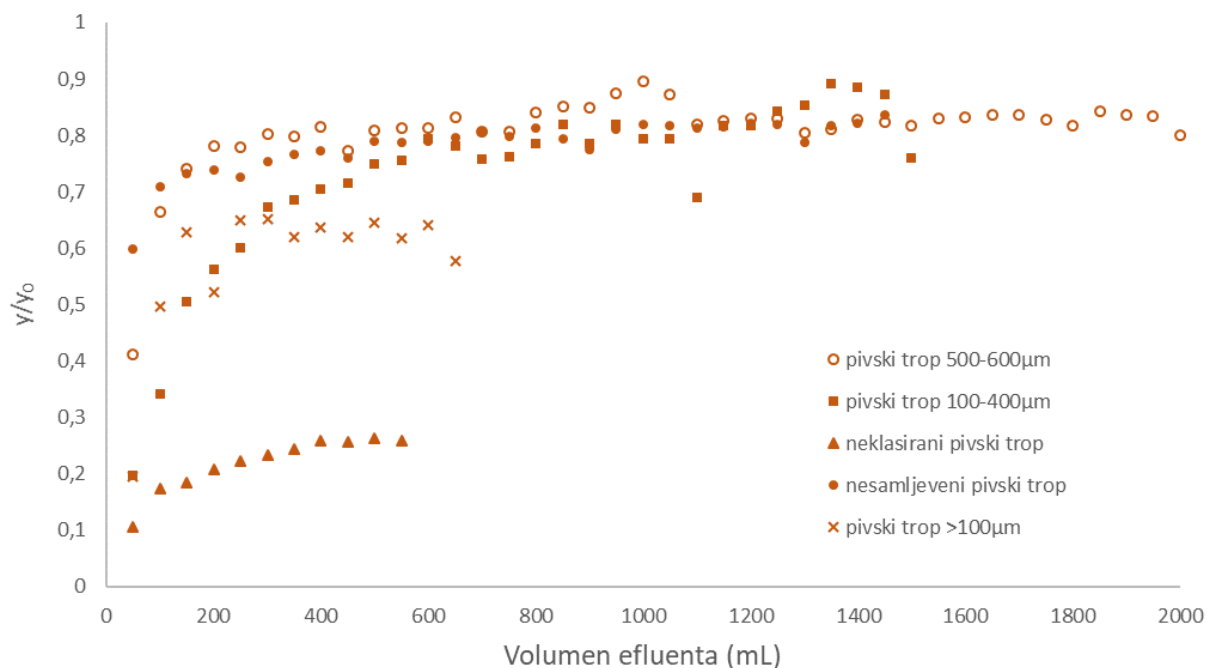
Neklasirani pivski trop pokazuje najveći postotak uklanjanja bojila nakon propuštenih 50 mL (slika 9.), no njegova učinkovitost opada kako vodena otopina bojila nastavlja prolaziti kroz kolonu. Nakon 1650 mL postotak uklanjanja metilenskog modrila iznosio je 49%.



**Slika 9.** Prikupljeni efluenti nakon adsorpcije metilenskog modrila primjenom neklasiranog pivskog tropa

Ovi rezultati u skladu su s istraživanjem koje je provedeno s ignimbritom kao adsorbensom i koje iznosi zaključak kako se povećanjem čestica adsorbensa smanjuje učinkovitost adsorpcije (Oguz, 2014.).





**Slika 10.** Uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa različitih veličina čestica ( $\varnothing_{\text{kolone}} = 18 \text{ mm}$ ,  $m_{\text{adsorbensa}} = 2 \text{ g}$ ,  $y_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )

Prilikom uklanjanja kongo crvenila, najučinkovitijim se pokazao neklasirani pivski trop kojim je uklonjeno 89% ( $y/y_0 = 0,11$ ) bojila nakon prve propuštene frakcije modelne otopine, no došlo je također i do brzog začepjenja kolone već nakon 550 mL propuštene modelne otopine. Nadalje, pivski trop veličine čestica veće od  $100 \mu\text{m}$  izabran je kao adsorbens za daljnja ispitivanja u ovom istraživanju jer je postotak uklonjenog bojila u prvoj frakciji iznosio 80,5% ( $y/y_0 = 0,195$ ).



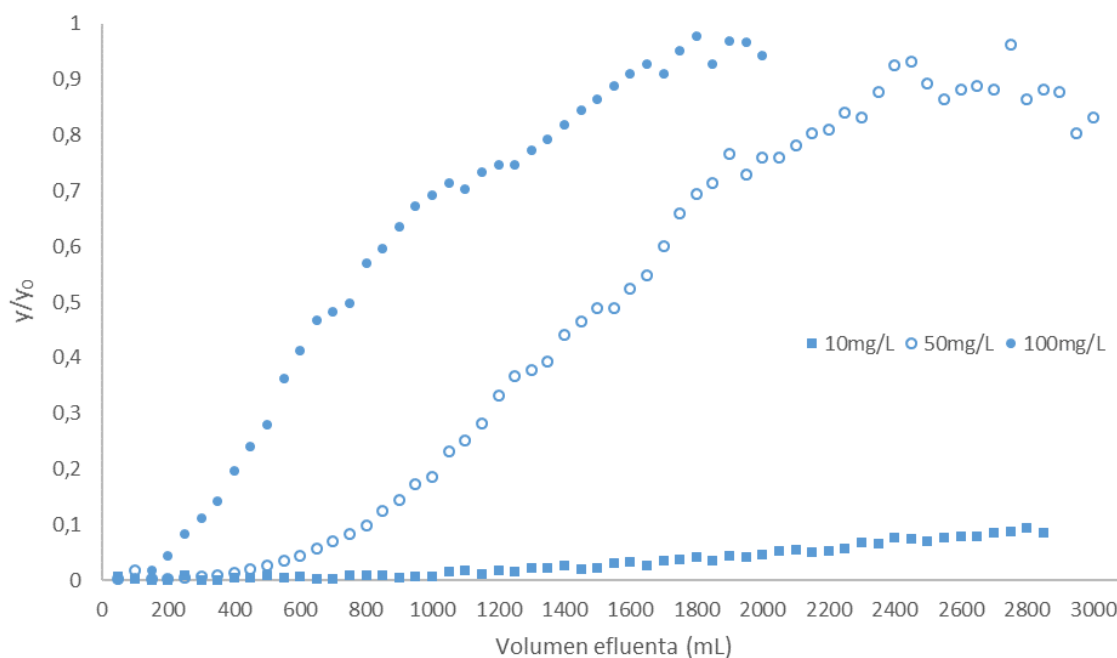
**Slika 11.** Prikupljeni efluenti nakon adsorpcije kongo crvenila primjenom pivskog tropa veličine čestica 100 – 400  $\mu\text{m}$

Postotak uklanjanja kongo crvenila nakon prve frakcije korištenjem pivskog tropa veličine čestica 100-400  $\mu\text{m}$  iznosio je 80,4%, ali je učinkovitost uklanjanja brzo opala već nakon četvrte frakcije kada je postotak uklanjanja iznosio 43,6% kao što je vidljivo na slici 11.

#### 4.4. UTJECAJ POČETNE KONCENTRACIJE BOJILA NA UČINKOVITOST ADSORPCIJE

Jedan od važnih parametara koji utječu na odvijanje procesa adsorpcije i samu učinkovitost je koncentracija adsorbata u otopini. Smanjenjem koncentracije ulazne otopine povećava se volumen otopine koji se može obrađivati procesom adsorpcije kako kod manjih koncentracijskih gradijenta, uslijed smanjenog difuzijskog koeficijenta ili smanjenog koeficijente prijenosa mase, dolazi do učinkovitije adsorpcije i kasnijeg zasićenja adsorbensa (Uddin i sur., 2009.).

Učinkovitost adsorpcije ispitana je u ovisnosti o koncentraciji bojila u vodenoj otopini koja se propušta kroz kolonu. Za istraživanje je korišten pivski trop veličine čestica većih od 100  $\mu\text{m}$  uz konstantne parametre:  $\varnothing_{\text{kolone}} = 18 \text{ mm}$ ,  $m_{\text{adsorbensa}} = 2 \text{ g}$ , kontinuirani protok  $Q=8 \text{ mL/min}$  i  $V_{\text{frakcije}} = 50 \text{ mL}$ ). Istraživane masene koncentracije bojila iznosile su  $y_{\text{bojila}} = 10, 50 \text{ i } 100 \text{ mg/L}$ . Rezultati su prikazani na slici 12. za metilensko modrilo i slici 13. za kongo crvenilo.

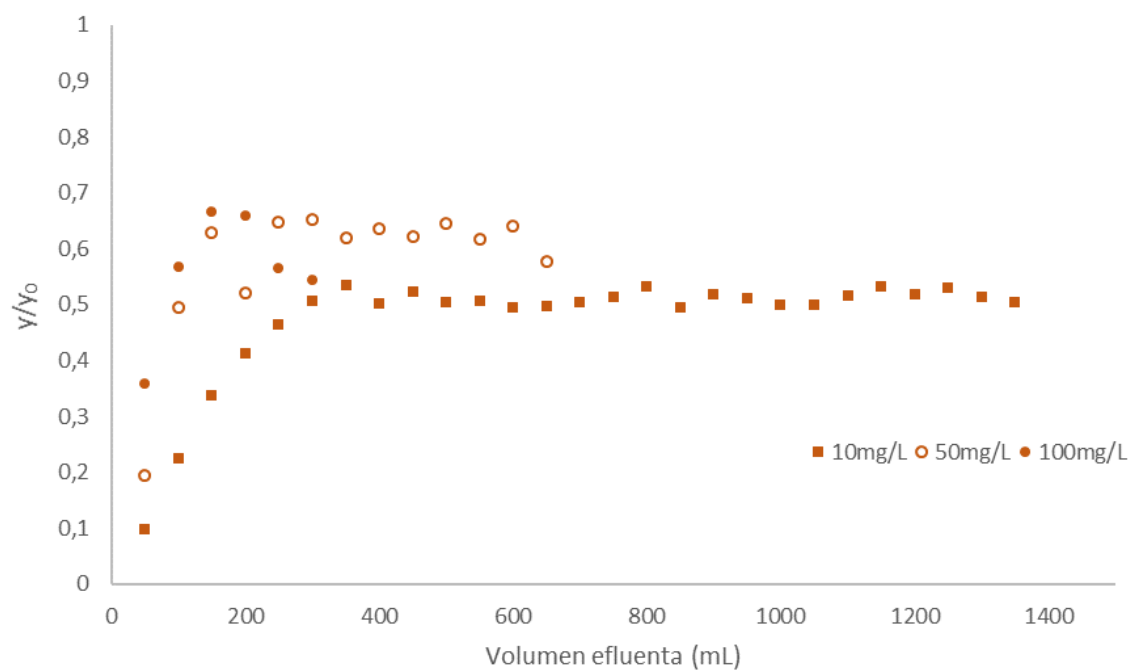


**Slika 12.** Uklanjanje metilenskog modrila iz vodenih otopina različitih koncentracija adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa ( $\varnothing_{\text{kolone}} = 18 \text{ mm}$ , veličina čestica adsorbensa veća od 100  $\mu\text{m}$ ,  $m_{\text{adsorbensa}} = 2 \text{ g}$ ,  $Q = 8 \text{ mL/min}$ )

Postotak uklanjanja metilenskog modrila iz modelne otopine početne koncentracije od 100 mg/L nakon 50 mL propuštene modelne otopine (odnosno nakon prve frakcije) iznosio je 98,83% ( $y/y_0 = 0,0017$ ). Za modelnu otopinu od 50 mg/L postotak uklanjanja iznosio je 99,75% ( $y/y_0 = 0,0025$ ), dok je za modelnu otopinu koncentracije 10 mg/L postotak uklanjanja metilenskog modrila iznosio 99,28% ( $y/y_0 = 0,0072$ ). Pri manjim koncentracijama metilenskog modrila do proboja dolazi puno sporije, te je moguće propustiti veći volumen otopine bojila kroz kolonu, odnosno, zasićenje kolone je sporije. Nadalje, povećanjem početne koncentracije otopine bojila, može se uočiti oštiri nagib krivulja proboja, jer se smanjuje broj dostupnih adsorpcijskih mjesta, odnosno otopine s većom koncentracijom bojila brže će zasititi adsorbens te će doći do bržeg proboja (Bharathi i Ramesh, 2013.). Točka proboja za vodenu otopinu metilenskog modrila koncentracije 100 mg/L iznosi  $y/y_0 = 0,98$  pri čemu je postotak uklonjenog bojila 2,24%.

Rezultati se podudaraju s istraživanjem koje su proveli Ahmad i Hameed (2010.), koji su koristili granulirani aktivni ugljen pripremljen od otpada bambusa, za uklanjanje azo bojila, čiji rezultati pokazuju kako promjena koncentracijskog gradijenta utječe na stupanj zasićenja adsorbensa i vrijeme proboja.

Na slici 13. prikazani su rezultati uklanjanja kongo crvenila iz vodenih otopina različitih koncentracija adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa. Za razliku od eksperimenta s uklanjanjem metilenskog modrila iz vodenih otopina istih masenih koncentracija i pri istim uvjetima, prilikom uklanjanja kongo crvenila brzo je došlo do začepljenja kolone u slučaju kada je koncentracija bojila iznosila 100 mg/L, odnosno 50 mg/L.



**Slika 13.** Uklanjanje kongo crvenila iz vodenih otopina različitih koncentracija adsorpcijom u koloni s nepokretnim slojem pivskog tropa ( $\varnothing_{kolone}=18$  mm, veličina čestica adsorbensa većih od  $100\text{ }\mu\text{m}$ ,  $m_{\text{adsorbensa}}=2$  g,  $Q=8$  mL/min)

## **5. ZAKLJUČCI**

Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Promjer, odnosno geometrija kolone može utjecati na učinkovitost provođenja adsorpcije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa. Korištenjem kolone većeg promjera (18 mm) u odnosu na kolonu manjeg promjera (13 mm), smanjena je mogućnost začepjenja kolone te je povećan volumen otopine bojila koji se može propustiti kroz kolonu, odnosno volumen otopine koja se treba obraditi.
- Povećanjem visine sloja nepokretnog adsorbensa s 2 cm na 4 cm povećan je postotak uklanjanja metilenskog modrila i kongo crvenila iz vodenih otopina koncentracije 50 mg/L te je povećan volumen modelne otopine koja je propuštena kroz kolonu prije točke proboja, vjerojatno zbog većeg broja dostupnih adsorpcijskih mjesta.
- Veća površina adsorbensa postiže se smanjenjem veličine čestica adsorbensa koja ima značajni utjecaj na učinkovitost adsorpcije. Korištenje pivskog tropa veličine čestica većih od 100  $\mu\text{m}$  (100-600  $\mu\text{m}$ ) pokazalo se optimalnim, jer uz velik postotak uklanjanja oba bojila (99,8% metilenskog modrila i 80,5% kongo crvenila), nije došlo do brzog začepjenja kolone. Prisutnost čestica manjih od 100  $\mu\text{m}$  dovodi do brzog začepjenja kolone, a korištenjem pivskog tropa samo velikih klasa čestica smanjuje se postotak uklanjanja bojila.
- Na učinkovitost adsorpcije značajno utječe početna koncentracija bojila u modelnoj otopini, što je osobito uočljivo pri nižim koncentracijama. Pri manjim koncentracijama metilenskog modrila do proboja dolazi puno sporije, te je moguće propustiti veći volumen otopine bojila kroz kolonu, odnosno, zasićenje kolone je sporije. Povećanjem koncentracije kongo crvenila u modelnoj otopini s 10 mg/L na 50 i 100 mg/L došlo je do smanjenja postotka uklanjanja bojila te do brzog začepjenja kolone.

## **6. LITERATURA**



- Ahmad AA, Hameed BH: Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175:298–303, 2010
- Al-Degs YS, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad HN: Adsorption characteristics of reactive dye in columns onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 165:944–949, 2009
- Allahdin O, Dehou SC, Wartel M, Recourt P, Trentesaux M, Mabingui J, Boughriet A: Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013
- Anjaneyulu Y, Chary NS, Raj SSD: Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4:24-273, 2005
- Batzias FA, Sidiaras DK: Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Material*, 149:8-17, 2007
- Berneth H: Azine Dyes. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 4:475-507, 2008
- Bharathi KS, Ramesh ST: Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind and *Cyperus rotundus*. *Appl Water Sci*, 3:673–687, 2013
- Bharathi KS, Ramesh ST: Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci*, 3:773-790, 2013
- Crini G: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97:1061–1085, 2006
- Dabrowski A: Adsorption- from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135-224, 2001
- Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V, Gudelj H: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62:91 -100, 2011

- Gupta VK, Suhas: Application of low cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90:2313-2342, 2009
- Gupta VK, Carrott, PJM, Ribeiro Carrott MML, Suhas: Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment- a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39:10, 783-842, 2009
- Gupta VK, Suhas, Tyagi I, Agarwal S, Singh R, Chaudhary M, Harit A, Kushwaha S: Column operation studies for the removal of dyes and phenols using a low cost adsorbent. *Global J. Environ. Sci. Manage*, 2(1): 1-10, 2016
- Han R, Wang Y, Zhao X, Wang Y, Xie F, Cheng J, Tang M: Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245:284-297, 2009
- Hossain MA, Ali M, Islam T: Comparative Adsorption of Methylene Blue on Different Low Cost Adsorbents by Continuous Column Process. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 77:26-34, 2018
- Hunger K: Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. WILEY-VCH, 2003
- Ikram S, Huang LY, Zhang H, Wang J, Yin M: Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain. *Journal of Food Science*, 82:2232-2242, 2017
- Jain R, Sikarwar S: Adsorption and desorption studies of Congo red using low cost adsorbent: activated de-oiled mustard. *Desalination and Water Treatment*, 52:7400-7411, 2014
- Kant R: Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4:22-26, 2012
- Kopsidas O: Scale-up of adsorption in fixed-bed column systems. 2016
- Mondal S, Purkait KM, De S: Advances in Dye Removal Technologies. *Springer*, 2018
- Mussato SI, Dragone G, Roberto IC: Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43:1-14, 2006

- Oguz E: Fixed-bed column studies on the removal of  $\text{Fe}^{3+}$  and neutral network modelling. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:313-320, 2017
- Panjičko M, Zupančič GD, Tišma M, Zelić B: Primjena pivskog tropa u proizvodnji bioplina. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije*, 179-203, 2017
- Patel H: Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9:45-62, 2019
- Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77:247-255, 2001
- Sharma YC, Upadhyay USN, Gode F: Adsorptive Removal of a Basic Dye from Water and Wastewater by Activated Carbon. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 4:21-28, 2009
- Uddin T, Rukanuzzaman, Khan MR, Islam A: Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*, 90:3443-3450, 2009
- Velić N: Uklanjanje onečišćujućih tvari iz otpadnih voda upotrebom lignoceluloznog otpada prehrambene industrije kao adsorbensa. *Neke mogućnosti iskorištenja nusproizvoda prehrambene industrije*, 203-220, 2017
- Vijayaraghavan K, Yun YS: Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26:266-291, 2008
- Walker GM, Weatherley LR: Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, 31:2093-2101, 1997
- Yaneva ZL, Georgieva NV: Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials - Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering*, 4:127-146, 2012

Zaharia C, Suteu D: Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview.

<https://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/textile-organic-dyes-characteristics-polluting-effects-and-separation-elimination-procedures-from-in>

Web 1: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=8466>, (Pristupljeno: 24.06.2019)

Web2: [http://tkojetko.irb.hr/documents/16691\\_2078.pdf](http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2078.pdf), (Pristupljeno: 08.02.2019.)

Web3: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene\\_blue](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methylene_blue),

(Pristupljeno: 22.03.2019)

Web 4: <https://monographs.iarc.fr/wpcontent/uploads/2018/06/mono108-06.pdf>,

(Pristupljeno: 12.04.2019.)